[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61K 8/84 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00130475.5

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289057C

[22] 申请日 2000.10.13 [21] 申请号 00130475.5
[30] 优先权
[32] 1999.10.14 [33] US [31] 60/159,356
[73] 专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 张庆仁 C·E·琼斯 B·温斯坦
审查员 李凤云

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 张宜红

权利要求书 3 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

制备紫外线吸收组合物的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种提高包含 UV 线吸收剂(防晒剂)的个人护理配方的储存稳定性的方法。 如果加入包含至少一种防晒剂的个人护理配方中，粒径为 50－1000 纳米且在颗粒的壳部分中具有至少 4％聚合交联剂单体单元的包含空隙的胶乳聚合物颗粒在保持防晒配方的储存稳定性和有效性方面特别有效。

1. 一种提供 UV 线吸收组合物的储存稳定性的方法，包括将基于非挥发份总重 5-70％的胶乳聚合物颗粒加入到组合物中以提高该组合物的 UV 线吸收性，其中：

(a)该组合物包含至少一种 UV 线吸收剂；

(b)所述胶乳聚合物颗粒包含空隙且粒径为 50-1000 纳米；且

(c) 所述胶乳聚合物颗粒具有通过以下至少两个步骤制成的多壳部分：

(i)加入基于所述壳部分总重 4-80％的一种或多种多烯属不饱和单体的单体单元进行聚合；或

(ii)加入基于所述壳部分总重的 4-80％单体单元进行聚合，所述单体单元是具有至少一个能够进行乙烯基共聚反应的官能团和至少一个能够与反应性分子反应产生后聚合交联的官能团的一种或多种多官能单体的单体单元；或

(iii)加入基于所述壳部分总重的 4-80%单体单元进行聚合，所述单体单元是一种或多种多烯属不饱和单体与具有至少一个能进行乙烯基共聚反应的官能团和至少一个能够与反应性分子反应产生后聚合交联的官能团的一种或多种多官能单体的混合物；

且其中基于所述胶乳颗粒的壳部分的总重，壳部分的交联量为 10-80％。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤(c)(i)和(c)(iii)的所述多烯属不饱和单体选自二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯、四丙烯酸酯或四甲基丙烯酸酯、多烯丙基类单体和具有混合烯属官能度的丙烯酸或甲基丙烯酸类单体。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤(c)(ii)和(c)(iii)的所述多官能单体选自乙烯基硅氧烷、丙烯酰氧基硅氧烷、甲基丙烯酰氧基硅氧烷、丙烯酸乙酰乙酰氧基烷基酯或甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基烷基酯，N-羟烷基丙烯酰胺或 N-羟烷基甲基丙烯酰胺、丙烯酸环氧基酯或甲基丙烯酸环氧基酯、丙烯酰氧基异氰酸酯和甲基丙烯酰氧基异氰酸酯。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中能够在步骤(c)(ii)和(c)(iii)中有效产生后聚合交联的反应性分子选自酸、醛、伯胺、酰胺、酸酐、异氰酸酯、环氧基硅烷、二环氧化物和羟基酸反应性分子。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述胶乳聚合物颗粒的壳部分还包含基于所述壳部分总重 5-95％的选自以下物质的丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物单体作为聚合单元：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述胶乳聚合物颗粒的壳部分还包含基于所述聚合物颗粒壳部分总重 1-80％的乙烯基芳族单体。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中所述胶乳聚合物颗粒的壳部分包括一最外壳，该最外壳包含基于所述最外壳重量 10-100％的如下聚合单体单元：

(i)加入基于所述壳部分总重 4-80％的一种或多种多烯属不饱和单体的单体单元 进行聚合；或

(ii)加入基于所述壳部分总重的 4-80％单体单元 进行聚合，所述单体单元是具有至少一个能够进行乙烯基共聚反应的官能团和至少一个能够与反应性分子反应产生后聚合交联的官能团的一种或多种多官能单体的单体单元；或

(iii)加入基于所述壳部分总重的 4-80%单体单元 进行聚合，所述单体单元是一种或多种多烯属不饱和单体与具有至少一个能进行乙烯基共聚反应的官能团和至少一个能够与反应性分子反应产生后聚合交联的官能团的一种或多种多官能单体的混合物。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中所述胶乳聚合物颗粒的粒径为 100-600 纳米。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中所述 UV 线吸收剂是选自一种或多种以下物质的化学品：羟苯甲酮、二羟苯甲酮、磺异苯酮、邻氨基苯甲酸薄荷醇酯、对氨基苯甲酸、戊基对-二甲基氨基苯甲酸、对-二甲基氨基苯甲酸辛酯、4-二(羟丙基)对氨基苯甲酸乙酯、聚乙二醇对

氨基苯甲酸酯、4-二(羟丙基)氨基苯甲酸乙酯、二乙醇胺对甲氧基肉桂酸酯、对甲氧基肉桂酸2-乙氧基乙酯、对甲氧基肉桂酸乙基己酯、对甲氧基肉桂酸辛酯、对甲氧基肉桂酸异戊基酯、2-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基-丙烯酸酯、水杨酸2-乙基己酯、水杨酸高薄荷醇酯、氨基苯甲酸甘油酯、三乙醇胺水杨酸酯、三油酸二(三羟基苯甲酰)酯、具有2-羟基丙酮的2-羟基-1,4-萘醌、2-苯基苯并咪唑-5-磺酸、4-甲基亚苄基樟脑、阿乌本宗、二氧化钛和氧化锌、三嗪、苯并三嗪、含乙烯基的酰胺、肉桂酸和磺化苯并咪唑。

10. 一种个人护理组合物，包含:

(a)至少一种UV线吸收剂；和

(b)基于非挥发份总重5-70%的胶乳聚合物颗粒，具有通过聚合加入基于壳部分总重4-80%的单体单元而制成的多壳部分，所述单体单元是具有至少一个能够进行乙烯基共聚反应的官能团和至少一个能够与反应性分子反应产生后聚合交联的官能团的一种或多种多官能单体的单体单元;

其中基于所述胶乳颗粒的壳部分的总重，壳部分的交联量为10-80%。

制备紫外线吸收组合物的方法

本发明涉及一种对用于促进个人护理配方，如防晒组合物的紫外(UV)线吸收的已知方法的改进，其中将空化胶乳聚合物颗粒加入包含至少一种UV线吸收剂的个人护理组合物。该改进包括将所选聚合物组合物用于胶乳聚合物颗粒以提高稳定性，这可通过在储存和使用条件下SPF(防晒因子)增加的保留值和有效性来度量。

到达地球表面的太阳能的6%是波长290-400纳米(nm)的紫外(UV)线。这种射线具有两种组分：波长320-400纳米的5.5%UVA和波长290-320纳米的0.5%UVB。尽管太阳能的UV部分较少，但它导致几乎99%的所有阳光副作用。UVB射线例如，能够导致皮肤的晒伤、老化和癌。UVA射线例如，造成直接晒黑和红斑(异常红色)并导致皮肤老化。

通过避免日晒，人们可以避免由UV线引起的严重反应。但某些人由于工作性质的缘故不能避免日晒。此外，有些人主动将皮肤晒黑，但有时过度。因此，对阳光的有害作用进行保护是重要的。

对UV线暴露的有害作用的保护可通过包含至少一种物理阻滞剂、或至少一种化学吸收剂、或其混合物的局部施用配方形式而实现。物理阻滞剂包括红矿脂、二氧化钛或氧化锌之类的活性成分。化学吸收剂包括对-氨基苯甲酸(更通常称作PABA)之类的活性成分，它们一般在施用时是透明的并通过吸收UV线起作用，产生对某些UV波段的选择保护。

防晒配方的有效性一般根据防晒因子(SPF)来评估其对皮肤的保护，该值定义为在防晒保护的皮肤上产生最小红斑所需的能量与在未保护皮肤上产生相同程度红斑所需的能量的比率。

通常用于防晒配方的许多化学吸收剂和物理阻滞剂(以下称作"UV线吸收剂")具有不利的毒性作用。因此，需要在不降低保护程度的情

况下降低UV线吸收剂在防晒配方中的量。

欧洲专利申请EP 669124和EP 761201以及美国专利5663213公开，使用具有所选粒径的空隙胶乳聚合物颗粒来提高包含一种或多种UV线吸收剂的组合物的UV线吸收性。美国专利4427836公开了一种制备在涂料组合物中适用作不透明剂的包含空隙的核-壳聚合物的方法。

尽管能够降低UV线吸收剂在个人护理配方中含量的已有方法提高了起始SPF性能，但需要一种具有较长寿命和耐久性的增强效果的改进配方。本发明解决的问题是提高包含该颗粒和UV活性成分的个人护理配方的稳定性，这可通过在储存和使用条件下SPF(防晒因子)增加的保留值和有效性来度量。

本发明提供了一种提供UV线吸收组合物的储存稳定性的方法，包括向组合物中加入基于非挥发份总重的5-70％胶乳聚合物颗粒以提高该组合物的UV线吸收性，其中(a)该组合物包含至少一种UV线吸收剂；(b)所述胶乳聚合物颗粒包含空隙且粒径为50-1000纳米；且(c)所述胶乳聚合物颗粒具有一个通过选自以下的一个或多个步骤制成的壳部分：(i)聚合加入基于所述壳部分总重4-80％的一种或多种多烯属不饱和单体的单体单元；和(ii)聚合加入基于所述壳部分总重的4-80％单体单元，所述单体单元是具有至少一个能够乙烯基共聚反应的官能团和至少一个能够与反应性分子反应产生后聚合交联的官能团的一种或多种多官能单体的单体单元。

本发明还提供了一种个人护理组合物，包含：(a)至少一种UV线吸收剂；和(b)基于非挥发份总重的5-70％胶乳聚合物颗粒，具有通过聚合加入基于壳部分总重的4-80％单体单元而制成的所述壳部分，所述单体单元是具有至少一个能够乙烯基共聚反应的官能团和至少一个能够与反应性分子反应产生后聚合交联的官能团的一种或多种多官能单体的单体单元；其中所述组合物的SPF增加保留值至少为40。

本发明组合物可用于提高包含至少一种UV线吸收剂和胶乳聚合物颗粒的个人护理配方的储存稳定性。我们已经发现，与使用在聚合物

颗粒的壳部分具有很少或没有交联的已有技术胶乳聚合物颗粒相比，用于所述胶乳聚合物颗粒的壳部分的所选交联剂含量对此特别有效并导致个人护理配方的意想不到的较高储存稳定性(由 SPF 增加的保留值来度量)和有效性。这些所选交联的壳组合物基于：(1)包含多烯属不饱和单体的单体组合物，(2)包含具有至少一个能够乙烯基共聚反应的官能团和至少一个能够与合适的反应性分子反应产生后聚合交联的官能团的多官能单体的单体组合物，(3)或其组合形式。

本文所用的术语“(甲基)丙烯酸系”是指相应的丙烯酸或甲基丙烯酸和衍生物；类似地，术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”是指相应的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。在本文中，除非另有所指，所指的所有百分数都表示基于所涉及的聚合物或组合物的总重的重量百分数(%)。本文所用的术语“共聚物”或“共聚物材料”是指包含两种或多种不同单体的单元的聚合物组合物。本文所用的术语“非挥发份”是指，由于其蒸汽压而在环境温度下不易蒸发的个人护理配方中的固体或液体组分(如，聚合物颗粒、UV 线吸收剂和常规助剂)。

就本发明而言，术语“鞘”和“壳”被认为是同义词，是指由一步或多步聚合反应而制成的总的壳聚合物组合物(不包括核部分)。

就本发明而言，术语“SPF 增加保留值”(SER)是指包含胶乳颗粒的样品相对不含胶乳颗粒的对比配方的%SPF增加的保留值(是储存时间的函数)(%SE)，以%值表示。

本发明方法包括，将基于个人护理配方中非挥发份总重 5-70%，优选 10-50%，更优选 20-40%的胶乳聚合物颗粒加入包含至少一种紫外(UV)线吸收剂的个人护理组合物中；以个人护理组合物的总重为基，胶乳聚合物颗粒的含量为 0.5-10%，优选 1-7%，更优选 2-5%。本文所用的术语“UV 线”包括 UVA 和 UVB 射线。

可用于本发明方法的胶乳聚合物颗粒的粒径为 50-1000 纳米(nm)(或 0.05-1 微米，μm)，通常为 100-600 纳米(0.1-0.6μm)，优选 200-500 纳米(0.2-0.5μm)，更优选 300-400 纳米(0.3-0.4μm)，通过 Brookhaven BI-90 光子关联能谱法来测定。

对于给定粒径，需要根据目前的加工技术和颗粒整体性的要求，生产出具有最大空隙分数的胶乳聚合物颗粒。通常该胶乳聚合物颗粒包含空隙分数为 1-70%，优选 5-50%，更优选 10-40%，最优选 20-35%的空隙或多个空隙。空隙分数通过将该胶乳聚合物颗粒在已由稀分散体离心压实之后所占据的体积与具有相同组成的未空化颗粒的体积进行比较而确定。

可用于本发明的胶乳聚合物颗粒可通过常规的聚合反应技术，如顺序乳液聚合反应而制成，包括美国专利 4427836、4469825、4677003、4920160 和 4970241 中所公开的方法。该胶乳聚合物颗粒还可，例如通过欧洲专利申请 EP 267726、EP 331421 和 EP 915108、或美国专利 4910229 和 5157084 所公开的聚合反应技术来制备。

可用于本发明的胶乳聚合物颗粒可由包含至少一种核聚合物和至少一种壳聚合物的多层颗粒而形成。所述核聚合物和所述壳聚合物可分别在一步聚合反应步骤或顺序聚合反应步骤中制成。尽管所述核可在顺序聚合反应的一步(或步骤)中制成且所述壳是所述核阶段之后的单个顺序步骤的产物，但核组分的制备可包括多个顺序步骤，然后是所述壳的制备，后者也包括一系列的顺序步骤。沉积形成壳部分或壳聚合物的聚合物的量一般使得最终多层聚合物颗粒的总粒径为 0.05-1 微米。核重量与总聚合物颗粒重量的比率通常为 1/4(25%核)-1/100(1%核)，优选 1/8(12%核)-1/50(2%核)。

用于乳液聚合该胶乳聚合物颗粒的“核”(或“种子”)聚合物的单体优选包括至少 5%的一种或多种包含至少一个羧酸基团的单烯属不饱和单体，以所述核的总单体重量为基。该核聚合物可，例如通过包含至少一个羧酸基团的单烯属不饱和单体的乳液均聚反应，或通过包含至少一个羧酸基团的两种或多种单烯属不饱和单体的共聚反应而得到。优选的是，将包含至少一个羧酸基团的单烯属不饱和单体与一种或多种非离子(即，没有可离子化基团)烯属不饱和单体进行共聚。可离子化基团的存在使得所述核能够被膨胀剂，如包含碱的水介质或气态介质所膨胀，这样可部分中和所述酸性核并通过水合作用发生膨

胀。

该核聚合物可视需要包含基于所述核单体总重1-20%，优选2-10%的多烯属不饱和单体，如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、二(甲基)丙烯酸1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和二乙烯基苯。另外，该核聚合物可视需要包含基于所述核单体总重0.1-60%的丁二烯。

适用于制备所述“核”聚合物的包含至少一个羧酸基团的单烯属不饱和单体包括，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸或马来酸酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单乙酯和衣康酸单甲酯。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的含羧酸基团的单体。

适用于制备所述“核”聚合物的非离子烯属不饱和单体包括，例如苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、二氯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸的(C_1-C_{22})烷基和(C_3-C_{20})链烯基酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸棕榈基酯和(甲基)丙烯酸硬脂基酯。

用于乳液聚合所述胶乳聚合物颗粒的“壳”(或“鞘”)聚合物的单体包括一种或多种非离子烯属不饱和单体。视需要，可将一种或多种包含至少一个羧酸基团的单烯属不饱和单体聚合到所述壳中，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、甲基丙烯酰氧基丙酸、乌头酸、巴豆酸、马来酸(及其衍生物，如相应的酸酐、酰胺和酯)、富马酸(及其衍生物，如相应的酰胺和酯)、衣康酸和柠康酸(及其衍生物，如相应的酸酐、酰胺和酯)；丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的含羧酸基团的单体。如果存在于所述壳聚合物中，含羧酸基团的单体的量为0.1-10%，更优选0.5-5%，以所述聚合物颗粒的壳部分的总重为基。

视需要，可将一种或多种包含至少一个“非羧酸”酸基的单烯属不饱和单体聚合到所述壳中，例如烯丙基磺酸、烯丙基膦酸、烯丙基

氧基苯磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(该单体的 acryonym "AMPS" 是 Lubrizol Corporation,Wickliffe,Ohio,USA 的商标)、2-羟基-3-(2-丙烯基氧基)丙磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸、3-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸、丙烯酸3-磺基丙基酯、甲基丙烯酸3-磺基丙基酯、异丙烯基膦酸、乙烯基膦酸、甲基丙烯酸磷酰基乙基酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、及其碱金属和铵盐。优选的不饱和"非羧酸"酸单体是2-丙烯酰氨基-2-甲基-丙磺酸和苯乙烯磺酸。如果存在于所述壳聚合物中,不饱和"非羧酸"酸单体的量为0.5-10%,更优选1-5%,以所述聚合物颗粒的壳部分的总重为基。

适用于制备所述壳聚合物的非离子烯属不饱和单体包括,例如乙酸乙烯酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、含氮的环化合物不饱和单体、乙烯基芳族单体、烯属单体和所选的(甲基)丙烯酸衍生物。胶乳聚合物颗粒的壳部分优选包含基于所述壳部分总重 0-95%的(甲基)丙烯酸衍生物单体和0-80%的乙烯基芳族单体作为聚合单元。

优选的(甲基)丙烯酸衍生物表示为(甲基)丙烯酸(C_1-C_{22})烷基酯、取代(甲基)丙烯酸酯、和取代(甲基)丙烯酰胺单体。每种单体可以是一种单体或在烷基部分具有不同碳原子数的混合物。优选的是,这些单体选自以下的一种或多种:(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯、(甲基)丙烯酸羟基(C_2-C_4)烷基酯(如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)和二烷基氨基(C_2-C_4)(甲基)丙烯酰胺(如二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺)。每种单体的烷基部分可以是直链或支链的。

其中烷基包含 1-4 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的例子包括甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸异丁酯(IBMA)及其混合物。

其中烷基包含10个或更多碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的例子包括甲基丙烯酸癸基酯、甲基丙烯酸异癸基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯(也称作甲基丙烯酸月桂基酯)、甲基丙烯酸十四烷基酯(也称作甲基丙

烯酸肉豆蔻基酯)、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯(也称作甲基丙烯酸鲸蜡基酯)、甲基丙烯酸十八烷基酯(也称作甲基丙烯酸硬脂基酯)、甲基丙烯酸二十烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯及其混合物。

胶乳聚合物颗粒的壳部分优选包含基于所述壳部分总重 5-95%，更优选 10-80%，最优选 20-70% 的(甲基)丙烯酸衍生物单体，选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺中的一种或多种。

合适的乙烯基芳族单体包括，例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、烷基取代苯乙烯(如，叔丁基苯乙烯和乙基乙烯基苯)、卤化苯乙烯(如氯苯乙烯和 3,5-二(三氟甲基)苯乙烯)；苯乙烯、乙基乙烯基苯和叔丁基苯乙烯是优选的乙烯基芳族单体。如果存在于所述壳聚合物中，乙烯基芳族单体的量为 1-80%，优选 5-70%，更优选 10-50%，以所述聚合物颗粒的壳部分的总重为基。

含氮的不饱和环化合物单体的例子包括乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-乙基-5-乙烯基吡啶、3-甲基-5-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、2-甲基-3-乙基-5-乙烯基吡啶、甲基取代喹啉和异喹啉、1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基丁内酰胺、和 N-乙烯基吡咯烷酮。

其它的合适单体包括烯属单体，例如，乙烯、丙烯、异丁烯、长链烷基α-烯烃(如，(C_{10}-C_{20})烷基α-烯烃)、卤乙烯(如，氯乙烯、氟乙烯、溴乙烯)、二卤乙烯(如二卤乙烯和二氟乙烯)、部分卤化(甲基)丙烯酸酯(如，丙烯酸 2-(全氟十二烷基)乙基酯、甲基丙烯酸 2-(全氟十二烷基)乙基酯、丙烯酸 2-(全氟己基)乙基酯、甲基丙烯酸 2-(全氟己基)乙基酯、甲基丙烯酸六氟异丙基酯、丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙基酯和甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙基酯)、和部分卤化烯烃(如，1,1,1-三氟-2,2-(三氟甲基)-丁烯)。

通过选择，构成所述壳的单体在至少一壳中产生足够高的玻璃化转变温度(Tg)以支撑所述胶乳颗粒内的空隙。至少一壳的Tg优选大于50℃，更优选大于60℃，最优选大于70℃，通过示差扫描量热法(DSC)来测定。

如果胶乳聚合物颗粒的壳部分通过对所述核聚合物的单步聚合反应工艺而得到，那么所得的整个壳部分可称作鞘、壳或“最外”壳。但如果壳部分通过多步聚合反应工艺而得到，那么该“最外”壳则由用于制备所述胶乳颗粒的最终不同聚合反应阶段的因素限定。通常，如果通过多步聚合反应工艺而得到，该“最外”壳占所述胶乳聚合物颗粒的至少约25%，优选至少50%，更优选至少75%。优选的是，将用于获得本发明有益效果的交联量主要加入胶乳颗粒的“最外”壳。除非另有所指，交联量是基于所述胶乳聚合物颗粒的总壳部分，与用于制备该胶乳颗粒的步数无关。

胶乳聚合物颗粒的空隙优选通过用能够透过所述壳并膨胀所述核的含水碱性膨胀剂将酸性核膨胀而得到。这种膨胀可包括所述核的外周向所述壳的内周小孔的部分合并、以及所述壳和整个颗粒整体的部分放大或膨胀。如果膨胀剂通过干燥而去除，核的收缩会产生微孔，其程度取决于所述壳对回复其以前尺寸的耐性。适用于所述核的膨胀剂包括，例如氨、氢氧化铵、碱金属氢氧化物(如，氢氧化钠)、和挥发性低级脂族胺(如三甲胺和三乙胺)。膨胀步骤可在多层壳聚合反应步骤的任何时候，在任何多步聚合反应步骤之间，或在多步聚合反应工艺结束时发生。

胶乳颗粒壳部分的交联要求能够提高UV线吸收组合物的储存稳定性。交联量为4-80%，优选5-70%，更优选10-60%，最优选20-50%，以所述胶乳颗粒的壳聚合物部分的总重为基。对基于多步聚合反应的胶乳颗粒，交联优选主要发生在所述胶乳颗粒的“最外”壳；通常，交联量为基于胶乳颗粒“最外”壳聚合物部分重量的10-100%，优选15-70%，更优选20-60%，其中交联基于一种或多种多烯属不饱和单体和多官能单体的聚合单体单元。在低于约4%的总壳交联量时，

交联量不足以为包含该胶乳颗粒的配制个人护理配方提供令人满意的SPF增加保留值。

壳中的交联可来源于一种或多种多烯属不饱和单体的使用。合适的多烯属不饱和交联剂包括，例如二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、多烯丙基类单体、多乙烯基类单体和具有混合烯属官能度的(甲基)丙烯酸类单体。

可用于本发明的二(甲基)丙烯酸酯包括，例如邻苯二甲酸二(1-丙烯酰氧基-2-羟丙基)酯、邻苯二甲酸二(1-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)酯、磷酸二(2-丙烯酰氧基乙基)酯、磷酸二(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯、二(丙烯酰氧基-2-羟丙基氧基)二甘醇、二(甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基氧基)二甘醇、双酚A二丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、双酚A二(3-丙烯酰氧基乙基)醚、双酚A二(3-甲基丙烯酰氧基乙基)醚、双酚A二(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、双酚A二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯、1,4-丁二醇二(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、1,4-丁二醇二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(丙烯酰氧基丙酸)1,3-丁二醇酯、二(甲基丙烯酰氧基丙酸)1,3-丁二醇酯、二(丙烯酰氧基丙酸)1,4-丁二醇酯、二(甲基丙烯酰氧基丙酸)1,4-丁二醇酯、2-丁烯-1,4-二醇二丙烯酸酯、2-丁烯-1,4-二醇二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸1,4-环己二醇酯、二甲基丙烯酸1,4-环己二醇酯、二丙烯酸1,10-癸二醇酯、二甲基丙烯酸1,10-癸二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇醚丙烯酸酯、二季戊四醇醚甲基丙烯酸酯、双酚酸二(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、双酚酸二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、二丙烯酸二亚丙基二醇酯、二甲基丙烯酸二亚丙基二醇酯、7,7,9-三甲基-3,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂-十六烷-1,16-二醇二丙烯酸酯、7,7,9-三甲基-3,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂-十六烷-1,16-二醇二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸1,12-十二烷二醇酯、

二甲基丙烯酸 1,12-十二烷二醇酯、二丙烯酸 1,2-乙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,2-乙二醇酯、二(丙烯酰氧基丙酸)1,2-乙二醇酯、二(甲基丙烯酰氧基丙酸)1,2-乙二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、二丙烯酸 1,9-壬二醇酯、二甲基丙烯酸 1,9-壬二醇酯、二丙烯酸 1,5-戊二醇酯、二甲基丙烯酸 1,5-戊二醇酯、二丙烯酸 1,4-亚苯基酯、二甲基丙烯酸 1,4-亚苯基酯、1-苯基-1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1-苯基-1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯、多氧乙基-2,2-二(对-羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯、多氧乙基-2,2-二(对-羟基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸 1,2-丙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,2-丙二醇酯、二丙烯酸 1,3-丙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丙二醇酯、丙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、丙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯、四溴双酚 A 二(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、四溴双酚 A 二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、四氯双酚 A 二(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、四氯双酚 A 二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、四甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三亚丙基二醇二丙烯酸酯、和三亚丙基二醇二甲基丙烯酸酯。其它的合适二(甲基丙烯酸酯)包括，例如芳族氟化二丙烯酸酯(其它的一般和具体细节参见美国专利 5380901)、具有结构 1,3-$[CH_2=CHCO_2CH_2CHOHCH_2OC(CF_3)_2]_2C_6H_3R_f$ 的氟化二丙烯酸酯，其中 $R_f=C_1-C_{30}$(其它的一般和具体细节参见美国专利 4914171)、氟化二丙烯酸酯(其它的一般和具体细节参见欧洲专利申请 EP 529895)、1,3-二(2-羟基六氟-2-丙基)苯二丙烯酸酯、1,3-二(2-羟基六氟-2-丙基)苯二甲基丙烯酸酯、1,3-二(羟基全氟烷基)苯二丙烯酸酯和双酚 A(甲基)丙烯酸酯的三氟甲基类似物。

可用于本发明的三(甲基)丙烯酸酯包括，例如 1,2,4-丁二醇三丙烯酸酯、1,2,4-丁二醇三甲基丙烯酸酯、三丙烯酸甘油酯、三甲基丙烯酸甘油酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、多氧丙基三甲基丙烷三丙烯酸酯、多氧丙基三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、

硅氧烷三丙烯酸酯、硅氧烷三甲基丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯酰氧基六氢-s-三嗪、1,3,5-三甲基丙烯酰氧基六氢-s-三嗪、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,2,3-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,3-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙酸)酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基丙烯酰氧基丙酸)酯、1,2,3-三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙酸)酯、1,2,3-三羟甲基丙烷三(甲基丙烯酰氧基丙酸)酯、三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、三(2-甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯。

可用于本发明的四(甲基)丙烯酸酯包括，例如季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、季戊四醇四(丙烯酰氧基丙酸)酯、季戊四醇四(甲基丙烯酰氧基丙酸)酯。

可用于本发明的多烯丙基类单体包括，例如碳酸二烯丙基酯、富马酸二烯丙基酯、戊二酸二烯丙基酯、衣康酸二烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、琥珀酸二烯丙基酯、二异丙烯基苯、氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、磷酸三烯丙基酯、和1,3,5-三异丙烯基苯。

可用于本发明的多乙烯基类单体包括，例如二甘醇二乙烯基醚、二乙烯基苯、二乙烯基酮、二乙烯基吡啶、二乙烯基硫、二乙烯基砜、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、甘油三乙烯基醚、三乙烯基苯、和1,2,4-三乙烯基环己烷、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺、部分氟化α,ω-二烯如 $CF_2=CFCF_2CF_2CH_2CH=CH_2$(其它的一般和具体细节参见PCT专利申请WO96/10047)、三氟烷二烯(其它的一般和具体细节参见美国专利5043490)、三氟二乙烯基苯(其它的一般和具体细节参见美国专利5043490)、和氟化 1,2-乙二醇的氟化二乙烯基醚(其它的一般和具体细节参见美国专利5589557)。优选的多乙烯基类单体为二乙烯基苯。

在本发明中可用作交联剂的具有混合烯属官能度的(甲基)丙烯酸类单体包括，例如新戊二醇单二环戊烯基醚的丙烯酸酯、丙烯酰氧基丙酸烯丙基酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、丙烯酸巴豆

基酯、甲基丙烯酸巴豆基酯、丙烯酸3-环己烯基亚甲基氧基乙基酯、甲基丙烯酸3-环己烯基亚甲基氧基乙基酯、丙烯酸二环戊二烯基氧基乙基酯、甲基丙烯酸二环戊二烯基氧基乙基酯、丙烯酸二环戊二烯基酯、甲基丙烯酸二环戊二烯基酯、丙烯酸二环戊烯基氧基乙基酯、甲基丙烯酸二环戊烯基氧基乙基酯、新戊二醇单二环戊烯基醚的甲基丙烯酸酯、丙烯酸甲代烯丙基酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚单丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚单甲基丙烯酸酯和N-烯丙基丙烯酰胺。具有混合烯属官能度的(甲基)丙烯酸类单体优选为甲基丙烯酸烯丙基酯。

交联所述胶乳聚合物的壳部分的另一途径是基于使用一种或多种多官能单体(MFM)以产生后聚合交联并增强所述鞘。MFM包含至少一个能够乙烯基共聚反应的官能团和至少一个能够与反应性分子反应的官能团。适用于后聚合交联所述聚合物鞘的官能团和反应性分子包括，例如将聚合物鞘中的多元醇官能团与酸和醛(如，甲醛)反应性分子进行反应；将所述鞘中的硅氧烷官能团与伯胺或酰胺反应性分子进行反应；将Zn(II)加入所述鞘中的多酸官能团中；照射；所述鞘中的官能团在附加引发剂的存在和不存在下热固化；以及将酸酐、异氰酸酯、环氧硅氧烷、二环氧化物(如，双酚A二缩水甘油醚)和羟基酸反应性分子加入组成所述鞘基质的胺、醇和羧酸根官能团。

适用于后聚合交联的MFM包括，例如乙烯基硅氧烷 、丙烯酰基硅氧烷、甲基丙烯酰基硅氧烷、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基烷基酯(如，甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯或 AAEM)、N-羟烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸环氧基酯(如，甲基丙烯酸缩水甘油酯)、丙烯酰基异氰酸酯和甲基丙烯酰基异氰酸酯。合适的乙烯基硅氧烷包括，例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三氧丙基硅烷、丙烯酰氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氨基丙基三甲氧基硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷和称作 Silquest™ 硅烷 (Whitco Corp.,Tarrytown,NY,USA)的单体。合适的丙烯酰基硅烷和甲基丙烯酰基硅烷包括，例如3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二烷氧基硅烷和

Silquest™硅烷。合适的 N-羟烷基(甲基)丙烯酰胺包括，例如 N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、异丁氧基甲基丙烯酰胺和丙烯酰氨基羟乙酸甲酯甲基醚。优选的 MFM 选自甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、N-羟甲基甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

基于上述 MFM 的壳聚合物可与选自胺、二胺、氨基酸和氨基烷基三烷氧基硅烷进行反应；视需要然后加入其它的反应性分子：醛(如，甲醛)、二醛(如戊二醛)、肼和二肼(如琥珀二肼)以形成后聚合交联的溶胶-凝胶。

除了胶乳聚合物颗粒，通过本发明方法改进的配制组合物包含至少一种 UV 线吸收剂。该 UV 线吸收剂可以能够产生所需防晒因子的量加入配制组合物中。例如，UV 线吸收剂加入配制组合物中的量一般可以是 1-50%，优选 10-40%，更优选 20-35%，以所述组合物中非挥发份的总重为基。基于所述配制组合物的总重，UV 线吸收剂的量一般为 0.5-25%，优选 2-20%，更优选 5-15%。

用于本发明的 UV 线吸收剂是常规的材料。合适的 UV 线吸收剂包括，例如羟苯甲酮、二羟苯甲酮、磺异苯酮、邻氨基苯甲酸薄荷醇酯、对氨基苯甲酸、戊基对-二甲基氨基苯甲酸、对-二甲基氨基苯甲酸辛酯、4-二(羟丙基)对氨基苯甲酸乙酯、聚乙二醇(PEG-25)对氨基苯甲酸酯、4-二(羟丙基)氨基苯甲酸乙酯、二乙醇胺对甲氧基肉桂酸酯、对甲氧基肉桂酸 2-乙氧基乙酯、对甲氧基肉桂酸乙基己酯、对甲氧基肉桂酸辛酯、对甲氧基肉桂酸异戊基酯、2-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基-丙烯酸酯、水杨酸 2-乙基己酯、水杨酸高薄荷醇酯、氨基苯甲酸甘油酯、三乙醇胺水杨酸酯、三油酸二(三羟基苯甲酰)酯、具有 2-羟基丙酮的 2-羟基-1,4-萘醌、2-苯基苯并咪唑-5-磺酸、4-甲基亚苄基樟脑、阿乌本宗(avobenzone)、二氧化钛和氧化锌。另外，也可使用 UV 线吸收剂如三嗪、苯并三嗪、含乙烯基的酰胺、肉桂酸和磺化苯并咪唑；关于这些 UV 线吸收剂的其它的一般和具体细节，可查阅欧洲专利申请 EP 893119。

通过本发明方法改进的组合物还可包括其它的用于UV线吸收组合物的常规助剂(尽管它们可视需要加入配制组合物中，但水和挥发性醇和烃组分并不包括在这类物质中)。例如，如果将该组合物用作防晒霜，它可另外包括成膜材料、乳化剂、润肤剂、防水剂、油、稳定剂、增稠剂、防腐剂、香料、着色剂、驱虫剂、自变黑剂、润湿剂及其混合物。如果该组合物用作化妆品，它可另外包括，例如成膜材料、乳化剂、软化剂、自变黑剂、润湿剂、润肤剂、油、稳定剂、增稠剂、防腐剂、香料、着色剂、颜料及其混合物。通常，常规助剂(如果使用)的量一般为1-70%，优选5-50%，更优选10-40%，以所述组合物中非挥发份的总重为基；基于配制组合物的总重，常规助剂的量一般为0-25%，优选1-15%，更优选3-12%。

通过本发明方法改进的组合物可用于需要防护UV线的任何场合。例如，这种改进的组合物可用于人的皮肤和头发上，例如个人护理产品，包括化妆品、防晒霜、和头发护理产品。此外，本发明方法还可用于提高用于涂布植物、塑料、木材的组合物(例如透明清漆形式)的UV线吸收储存稳定性。

本发明方法还可用于提高透明或着色皮肤的UV线吸收储存稳定性。如果需要透明皮肤，如防晒皮肤，该方法特别有用，因为加入粒径小于500纳米，优选小于450纳米，更优选小于350纳米的胶乳聚合物颗粒不会显著造成变白。本发明方法使配方能够提高给定配方下的UV线吸收性，或降低UV线吸收剂在该配方中的量同时可长期保持给定的UV线吸收性。

尽管不受理论局限，但据信，在本发明的情况下，胶乳聚合物颗粒的壳的交联性质通过抑制存在于该配制组合物中的油溶性添加剂的壳渗透、壳吸收、或两者来提高UV线吸收组合物的储存稳定性(提高了耐化学性)。如果将胶乳聚合物颗粒包括在防晒配方中，只要所述颗粒的壳部分未交联或轻微交联，那么起始的SPF增加效果(%SE)是显著的；但增加效果的耐久性随着时间迅速消失，因为常规助剂(如，存在于个人护理配方中的油、润肤剂或UV线吸收剂)与胶乳聚合物颗粒

的相互作用破坏了颗粒的整体性。但如果该壳交联至基于所述壳聚合物总重的至少 4%，优选至少 10%的程度(正如本发明)，据信个人护理组合物添加剂对 UV 线吸收增加的耐久性的有害作用会显著下降。

通过本发明方法改进的组合物可以例如约 0.5-4/平方厘米($\mu l/cm^2$)的涂布体积涂覆到皮肤上。

本发明的某些实施方案在以下实施例中详细描述。除非另有所指，所有比率、份数和百分数都以重量表示，而且除非另有所指，所用的所有试剂都具有良好的商品质量。在这些实施例中使用以下的简称:

MMA = 甲基丙烯酸甲酯
BMA = 甲基丙烯酸丁酯
ALMA = 甲基丙烯酸烯丙基酯
MAA = 甲基丙烯酸
DVB = 二乙烯基苯(80 活性，20% 乙基乙烯基苯)
Sty = 苯乙烯
SSS = 苯乙烯磺酸钠
AAEM = 甲基丙烯酸乙酰乙酰乙基乙酯
SDBS = 十二烷基苯磺酸钠
TMPTA = 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
TEGDA = 四甘醇二丙烯酸酯
PBW = 重量份
XL = 交联剂
NA = 未分析
MFM = 多官能单体

实施例 1 和 2 中描述(且对应于聚合物#1-37)的胶乳聚合物颗粒和核聚合物分散体按照类似于美国专利 4427836 所述的方法来制备；核聚合物的粒径通常为 90-150 纳米(或 0.09-0.15μm)。聚合物#1 是一种对照(对比)聚合物且表示美国专利 5663213 所公开的聚合物颗粒。以下例举的所有聚合物颗粒组合物基于 1pbw 对应于聚(MMA/MAA//60/40)的核聚合物。聚合物#1-24 和#33-37 通过实施例 1

所述的一般方法来制备；聚合物#25-32 通过实施例 2 所述的一般方法来制备。

聚合物 #1
壳 I: 5 pbw (88.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA)
壳 II: 18 pbw (99.75 Sty/0.25 ALMA)

聚合物 #2
壳 I: 5 pbw (88.5MMA/8.5 BMA/3 MAA)
壳 II: 18.2 pbw (87.8 Sty/12.2 DVB)

聚合物 #3
壳 I: 5 pbw (88.5MMA/8.5 BMA/3 MAA)
壳 II: 18.2 pbw (85.4 Sty/14.6 DVB)

聚合物 #4
壳 I: 5 pbw (88.5MMA/8.5 BMA/3 MAA)
壳 II: 22.6 pbw (78.5 Sty/21.5 DVB)

聚合物 #5
壳 I: 5 pbw (88.5MMA/8.5 BMA/3 MAA)
壳 II: 29.7 pbw (59.8 Sty/40.2 DVB)

聚合物 #6
壳 I: 5 pbw (88.5MMA/8.5 BMA/3 MAA)
壳 II: 5.9 pbw (94.4 Sty/5.6 DVB)
壳 III: 10.6 pbw (60.7 Sty/39.3 DVB)

聚合物 #7, #33, #36 and #37
壳 I: 5 pbw (88.5MMA/8.5 BMA/3 MAA)
壳 II: 5.9 pbw (94.4 Sty/5.6 DVB)
壳 III: 10.6 pbw (48.8 Sty/51.2 DVB)

聚合物 #8
壳 I: 5 pbw (88.5MMA/8.5 BMA/3.0 MAA)
壳 II: 5.9 pbw (94.4 Sty/5.6 DVB)
壳 III: 10.6 pbw (29.5 Sty/2.8 SSS/67.7 DVB)

聚合物 #9
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 18 pbw (99 MMA/1 ALMA)

聚合物 #10
壳 I: 3 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 10 pbw (99 MMA/1 ALMA)

聚合物 #11
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 18 pbw (97 MMA/3 ALMA)

聚合物 #12
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 9 pbw (99 MMA/1 ALMA)
壳 III: 9 pbw (99 MMA/4 ALMA)

聚合物 #13
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 18 pbw (95 MMA/5 ALMA)

聚合物 #14
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 9 pbw (99 MMA/1 ALMA)
壳 III: 9 pbw (90 MMA/10 ALMA)

聚合物 #15
壳 I: 3 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 11 pbw (90 MMA/10 ALMA)

聚合物 #16 and #17
壳 I: 3 pbw (83.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/5 ALMA)
壳 II: 11 pbw (90 MMA/10 ALMA)

聚合物 #18
壳 I: 3 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 11 pbw (80 MMA/20 ALMA)

聚合物 #19
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 18 pbw (99 MMA/1 TEGDA)

聚合物 #20
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 9 pbw (99 MMA/1 ALMA)
壳 III: 9 pbw (96 MMA/1 ALMA/3 TEGDA)

聚合物 #21
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 9 pbw (99 MMA/1 ALMA)
壳 III: 9 pbw (96 MMA /4 TEGDA)

聚合物 #22
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 9 pbw (99 MMA/1 ALMA)
壳 III: 9 pbw (96 MMA /4 TMPTA)

聚合物 #23
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 9 pbw (99 MMA/1 ALMA)
壳 III: 9 pbw (90 MMA /10 TEGDA)

聚合物 #24
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 9 pbw (99 MMA/1 ALMA)
壳 III: 9 pbw (90 MMA /10 TMPTA)

聚合物 #25
壳 I: 5 pbw (87.2 MMA/8.7 BMA/3.1 MAA/1 ALMA)
壳 II: 17.8 pbw (94 MMA/1 ALMA/5 AAEM)

聚合物 #26
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 20.4 pbw (86 MMA/1 ALMA/13 AAEM)

聚合物 #27
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 17.8 pbw (84 MMA/1 ALMA/15 AAEM)

聚合物 #28
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 17.9 pbw (74 MMA/1 ALMA/25 AAEM)

聚合物 #29
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 17.9 pbw (64 MMA/1 ALMA/35 AAEM)

聚合物 #30
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 17.8 pbw (59 MMA/1 ALMA/40 AAEM)

聚合物 #31
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 17.8 pbw (49 MMA/1 ALMA/50 AAEM)

聚合物 #32
壳 I: 5 pbw (87.5 MMA/8.5 BMA/3 MAA/1 ALMA)
壳 II: 17.8 pbw (39 MMA/1 ALMA/60 AAEM)

聚合物 #34
壳 I: 5 pbw (88.5MMA/8.5 BMA/3 MAA)
壳 II: 5.9 pbw (94.4 Sty/5.6 DVB)
壳 III: 10.6 pbw (46 Sty/2.8 SSS/51.2 DVB)

聚合物 #35
壳 I: 5 pbw (89 MMA/9 BMA/3 MAA)
壳 II: 5.9 pbw (94.4 Sty/5.6 DVB)
壳 III: 10.6 pbw (46.1 Sty/2.7 SSS/51.2 DVB)

实施例 1(与多烯属不饱和单体进行交联)

向配有顶式搅拌器、热电偶、加热套、接管入口、备有水冷凝器和氮气入口的克莱森头、和入口接管的 3 升 4 颈圆底烧瓶中,加入 630.50 克去离子水,然后在氮气下加热至 86℃。向加热的水中,加入在 6.88 克去离子水中的 0.96 克过硫酸钠,然后加入 31% 平均粒径约 110-150 纳米的聚(MMA/MAA//60/40)丙烯酸系种子(核)聚合物的水分散体。向在 82℃加热的该混合物,将包含 23.75 克去离子水、1.62 克 23% SDBS 水溶液、66.72 克 MMA、6.34 克 BMA 和 2.20 克 MAA 的单体乳液在 90 分钟内计量加入,然后用去离子水漂洗。然后,将 0.51 克过硫酸钠在 18.51 克去离子水中的溶液在 90 分钟内加入,然后将反应温度升至 90℃,同时在 30 分钟内加入包含 37.12 克去离子水、1.02 克 23% SDBS 水溶液、83.30Sty、4.99 克 DVB(80%)和 0.48 克亚麻子油脂肪酸的第二单体乳液。在第二单体乳液加料结束之后,加入 7.06 克 28% 氢氧化铵水溶液。在 90℃下,在 60 分钟内向该反应混合物中加入包含 66.03 克去离子水、3.43 克 23% SDBS 水溶液、77.44 克 Sty 和 81.13 克 DVB(80%)的第三单体乳液,然后用去离子水漂洗。将反应器内容物在 90℃下加热 30 分钟,加入在 8.14 克去离子水中的 0.24 克过硫酸钠,将反应混合物再保持温度 30 分钟,然后冷却至 85℃。然后,向保持在 80℃下的反应器中,加入包含 0.25 克 1% 维尔烯溶液的 0.15% $FeSO_4$ $7H_2O$ 水溶液 2.45 克,然后在 60 分钟内同时加入在 14.51 克去离子水中的 2.41 克叔丁基过氧化氢(70%)和在 14.73 克去离子水中的 1.22 克异抗坏血酸。将胶乳冷却,然后过滤。这段描述对应于聚合物#7 的制备。

实施例 2(与 MFM 进行后聚合交联)

使用以上实施例所述的装置,将 630.80 克去离子水装入反应器中并在氮气下加热至 86℃。向加热的水中,加入在 6.86 克去离子水中的 0.96 克过硫酸钠,然后加入 31% 平均粒径约 110-150 纳米的聚(MMA/MAA//60/40)丙烯酸系种子(核)聚合物的水分散体。向在 82℃加热的该混合物,将包含 23.66 克去离子水、1.98 克 23% SDBS 水溶液、65.12 克 MMA、6.33 克 BMA、2.21 克 MAA 和 0.77 克 ALMA 的单体乳液在 90 分钟内计量加入,然后用去离子水漂洗。然后,将 0.52 克过硫酸钠在 20.07

克去离子水中的溶液在 90 分钟内加入，然后将反应温度升至 88℃，同时在 90 分钟内加入包含 112.11 克去离子水、11.32 克 23％ SDBS 水溶液、156.39MMA、2.72 克 ALMA、105.93 克 AAEM 和 1.32 克亚麻子油脂肪酸的第二单体乳液，然后用水漂洗。在第二单体乳液加料中点时，将 40.00 克 28％ 氢氧化铵水溶液在 5 分钟内加入。在第二单体乳液加料结束之后，将反应器内容物在 88℃ 下保持 10 分钟，然后冷却至 85℃。然后，向保持在 80℃ 下的反应器中加入包含 0.24 克 1％ 维尔烯溶液的 0.15％ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 水溶液 2.42 克，然后在 60 分钟内同时加入在 14.59 克去离子水中的 2.41 克叔丁基过氧化氢(70％)和在 14.65 克去离子水中的 1.22 克异抗坏血酸。然后在 30 分钟内加入 42.00 克 37％ 甲醛在 103.82 克去离子水中的水溶液。加料之后，将反应混合物保持在 75-80℃ 30 分钟，冷却至室温，然后过滤。这段描述对应于聚合物#30 的制备。

实施例 3(胶乳颗粒的储存稳定性评估)

评估可用于本发明的包含胶乳聚合物颗粒的组合物在吸收 UV 线上的有效性，以模拟在人皮肤上的不同防晒程度。该配制组合物通过将基于所述配制组合物总重 5％(固体聚合物)量的胶乳颗粒加入防晒乳液配方中而制成。包含以下成分的乳液配方在表 1 中给出且制备如下：

表 1

相	成分	重量份(pbw)
A	去离子水	余量至总共 100pbw
A	丙烯酸酯共聚物	3.33
A	甘油	1.00
A	EDTA 四钠	0.10
B	甲氧基肉桂酸辛酯	6.00
B	二苯甲酮-3	2.00
B	乳酸(C_{12}-C_{15})烷基酯	2.00
B	PVP/二十碳烯共聚物	1.50
B	环甲基硅酮	2.00
B	硬脂酸	1.50
C	三乙醇胺 99％	0.85
D	胶乳聚合物颗粒	5.00(固体物质)

将相 A 组分混合在一起并加热至 75℃。在单独的容器中，将相 B 组分混合在一起并加热至 75℃。在适度搅拌下，将相 B 混入相 A 中。混合完成之后，将相 C 加入 A/B 混合物中，然后在保持搅拌的同时将该混合物冷却至 40℃。当混合物为 40℃或更低时，加入已通过乳液聚合反应制成的分散体形式的相 D(胶乳颗粒)。

另外按照表 I 所给出的组成，制备出以下称作 "对照" 的对照组合物，只是没有加入胶乳聚合物颗粒。将丙烯酸酯共聚物(来自 Rohm & Haas Company, Philadelphia, PA 的 Aculyn™ 33 增稠剂)加入该组合物中进行增稠；加入甘油作为润湿剂；加入 EDTA(乙二胺四乙酸盐)四钠用于控制无机离子；加入甲氧基肉桂酸辛酯和二苯甲酮-3(分别为来自 International Specialty Products(ISP)的 Escalol™ 557 和 Escalol™ 567)作为 UV 线吸收剂；加入乳酸(C_{12}-C_{15})烷基酯(来自 ISP 的 Ceraphyl™ 41)作为润肤剂和赋形剂；加入 PVP/二十碳烯共聚物(来自 ISP 的 Ganex™ V-220)作为防水剂和成膜剂；环甲基硅酮(来自 Dow Corning 的 Dow Corning 345)作为润肤剂和赋形剂；加入硬脂酸作为乳化剂；和加入三乙醇胺作为用于硬脂酸和丙烯酸酯共聚物两者的中和剂。

测试组合物吸收 UV 线的能力通过测定该测试组合物的防晒因子(SPF)来评估。SPF 通过使用由 Optometrics Group(Ayer, Massachusetts, USA)供应的具有积分球和 SPF 操作软件的 SPF 290 分析仪来测定。SPF 290 分析仪测定样品对 UV 线波长(290-400 纳米，对每种样品)的 UV 吸收并计算基于该 UV 吸收谱的 SPF 值。使用以下的测定 SPF 的步骤。

使用校正的伯德涂布器，将所得组合物在石英板上涂覆 0.038 毫米(mm)或 1.5 密耳。得到一种非常均匀的膜，大约相当于用于在人皮肤上按照 FDA 的测试方法(64 Federal Register, 21 CFR, 310、352、700、740 部分；27666-27693 页(1999 年 4 月 21 日))测定 SPF 值时的膜厚(2 微升/平方厘米)。

起始、在 45℃(±1℃)储存配制样品 1 周之后、和在 45℃储存配制

样品 2 周之后，测定 SPF 值；另外在 4 周和 3 个月之后评估某些样品。另外按照相同的方式测定和储存 "对照"样品。SER 值计算如下：

[某时的 SPF_s*]-[起始 SPF_c]=某时的ΔSPF_s

[起始 SPF_s] -[起始 SPF_c]=起始ΔSPF_s

SER=100 ×[某时的 SPF_s/起始 SPF_s]

其中ΔSPF=相对不含胶乳颗粒的对照配方的 SPF 增加百分数(%)；SPF_s、ΔSPF_s、SPF_c、ΔSPF_c=分别为 "样品"和 "对照"的值；*储存时间(例如，1 周、2 周、4 周)。

本文所述的加速老化测试据信近似于在环境温度下储存的市售配方(包含本发明的胶乳聚合物颗粒)的预期储存期：例如，在 45℃下 2 周用于评估在 3 个月之后的储存期；在 45℃下 4 周用于评估在 1 年之后的储存期；且在 45℃下 3 个月用于评估在 3 年之后的储存期。

就本发明而言，由交联壳聚合物组合物提供的 SPF 增加保留值(SER)改进表示为至少 40，优选至少 50，更优选至少 75，最优选至少 90 的 SER 值，这是在 45℃下 2 周之后测得的。优选的是，配制组合物还具有如上所述在 45℃下 4 周之后测得的 SER 值。表 2、3、4 和 5 汇总了作为储存时间函数的所述胶乳聚合物颗粒壳部分的交联剂量对 SER 值的影响。其它数据：在表 2 中，聚合物#7 在 45℃下 3 个月之后的 SER 值为 114；在表 5 中，聚合物#31 在 45℃下 3 个月之后的 SER 值为 100。

表 2

(DVB 交联剂)

聚合物#	% XL*	SER@45℃(2 周)	SER@45℃(4 周)
1	0.2(0.25)	0	0
2	7.7(9.8)	53	33
3	9.2(12)	67	4
4	14(17)	77	73
5	28(32)	98	104**
6	15.5(34)	109**	115**
7	21.5(43.5)	114**	110**
8	28(57)	119**	NA

*在总壳部分中的%交联剂(仅在最外壳中的%交联剂)。

** SER值大于100%据信归因于(除了胶乳颗粒的作用)UV线吸收剂在老化样品中相对起始对照样品的更均匀分布。

表3

(ALMA交联剂)

聚合物#	%XL*	SER@45℃(2周)	SER@45℃(4周)
1	0.2(0.25)	0	0
9	1(1)	0	0
10	1(1)	0	0
11	2.6(3)	0	0
12	2.2(4)	0	0
13	4.1(5)	14	0
14	4.5(10)	57	28
15	8.1(10)	100	30
16	8.9(10)	71	0
17	8.9(10)	91	72
18	16(20)	74	91

*和** (参见表2的脚注)

表4

(各种丙烯酸酯交联剂)

聚合物#	%XL*	SER@45℃(2周)	SER@45℃(4周)
1	ALMA0.2(0.25)	0	0
19	TEGDA1(1)	0	0
20	TEGDA2.2(4)	18	0
21	TEGDA2.2(4)	14	0
22	TMPTA2.2(4)	11	0
23	TEGDA4.5(10)	44	45
24	TMPTA4.5(10)	104**	60

*和** (参见表2的脚注); 在总壳部分中的%XL值包括用于聚合物#20-24的0.6-1%ALMA和用于聚合物#19的0.2%ALMA

表 5

(后聚合交联，AAEM)

聚合物#	% XL*	SER@45℃(2 周)	SER@45℃(4 周)
1	0.2(0.25)	0	0
25	4.9(6)	0	0
26	11(14)	11	0
27	13(16)	77	37
28	21(26)	112**	112**
29	28(36)	131**	133**
30	32(41)	138**	138**
31	40(51)	100	100
32	48(61)	100	100

*和** (参见表 2 的脚注)；在总壳部分中的 % XL 值包括用于聚合物#25-32 的 1 % ALMA。

实施例 4(粒径对 SPF 增加和不透明度的影响)

评估可用于本发明的包含胶乳聚合物颗粒的组合物在吸收 UV 线上的有效性。该配制组合物通过将基于所述配制组合物总重 2-5 % (固体聚合物)量的胶乳颗粒加入防晒乳液配方中而制成。包含以下成分的乳液配方在表 6 中给出且按照类似于实施例 3 所述的步骤来制备:

表 6

相	成分	重量份(pbw)
A	去离子水	余量至总共 100pbw
A	丙烯酸酯共聚物	3.33
A	甘油	1.00
A	EDTA 四钠	0.10
B	甲氧基肉桂酸辛酯	3.00
B	二苯甲酮-3	1.00
B	乳酸(C_{12}-C_{15})烷基酯	2.00
B	PVP/二十碳烯共聚物	1.50
B	环甲基硅酮	2.00
B	硬脂酸	1.50
C	三乙醇胺 99%	0.85
D	胶乳聚合物颗粒	2.00-5.00(固体物质)

使用实施例 3 所述的步骤来测定 SPF 和确定 % SPF 增加(% SE)。

$$\%\,SPF\ 增加(\%\,SE)=\frac{SPF(样品)-SPF(对照)}{SPF(对照)}\times 100$$

表 7

(% SE 对聚合物颗粒的粒径/加入量)

		% SE		
聚合物#	粒径(纳米)	14% 聚合物	23% 聚合物*	30% 聚合物*
33	294	40	55	97
34	320	69	101	154
35	361	93	190	290
36	414	203	358	NA
37	478	319	NA	NA

*% 聚合物颗粒，基于配方中非挥发份的重量(分别对应于基于配方总重的 2%、3.5% 和 5%)。

数据(表 7)表明，对于给定的胶乳聚合物加入量，% SE 随着粒径增加而增加，且对于给定粒径，% SE 随着干聚合物加入量的增加而增加。

另外利用总的光反向散射，使用氦-氖激光器来测定样品的不透明度。将样品与标准防晒剂，包含二氧化钛的 Neutrogena™ Sensitive Skin Sunblock (来自 Neutrogena Corp.)SPF 17 进行比较。该产品所列的成分为活性成分(二氧化钛)；非活性成分(纯化水、棕榈酸辛酯、硬脂基二甲基硅酮、二甲基硅酮、新戊酸辛基十二烷基酯、环甲基硅酮、异二十烷、聚甘油-4 异硬脂酸酯、鲸蜡基二甲基硅酮共聚多元醇、月桂酸己酯、蓖麻油酸鲸蜡基酯、异十二烷、水解大豆蛋白、牛油树脂不皂化物、氢氧化铝、氢氧化铁、硬脂酸、氯化钠、 二唑基脲、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯)。表 8 给出了每种聚合物样品在各种加入量下相对标准(所给不透明度为 1.0)的不透明度。

表 8

(相对不透明度对聚合物颗粒的粒径/加入量)

		相对不透明度		
聚合物#	粒径(纳米)	14%聚合物	23%聚合物*	30%聚合物*
33	294	0.4	0.4	0.5
34	320	0.4	0.5	0.7
35	361	0.6	0.8	1.1
36	414	0.9	1.4	NA
37	478	1.4	NA	NA

*%聚合物颗粒，基于配方中非挥发份的重量(分别对应于基于配方总重的 2%、3.5%和 5%)。

加入颗粒的粒径增加或加入量的增加可提高该配方相对标准的不透明度。在个人护理配方中通常可接受的最大相对不透明度小于 1.3;对于澄清或透明的配方，相对不透明度的所需范围小于 0.6。如果相对不透明度保持在约 1.0 以下并将%SE 最大化，那么颗粒的最大尺寸为约 400 纳米(23%的加入量)，且提供至少 50 的%SE 的最小尺寸范围为约 300 纳米。对于“澄清的”配方，即，相对不透明度低于 0.6 的配方，最大粒径最高为约 320 纳米(在 14-30%的加入量下)。